

聚苯胺/TiO₂/环氧涂层的制备及耐蚀性研究张山¹ 周丽娜² 简璐¹ 王煦¹

1. 西南石油大学材料科学与工程学院 成都 610500;
2. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001

摘要:通过原位化学氧化合成法制备了含不同比例纳米TiO₂的聚苯胺/TiO₂复合粉。以环氧树脂为成膜物质,采用共混的方法制备了聚苯胺/TiO₂/环氧涂层,并通过正交实验优选出了力学性能最佳的涂层配方,耐化学品性测试验证了优选配方同时具有最佳的耐蚀性。最后分别考察了优选配方涂层在含S²⁻及Cl⁻盐溶液中的耐蚀性。结果表明:合成的复合粉颗粒为纳米级,聚苯胺和TiO₂存在强烈相互作用;正交实验各因素对涂层力学性能影响的重要程度次序为:聚苯胺>TiO₂>固化温度>溶剂的量>溶剂间比例;当聚苯胺与环氧树脂质量比为1:100、TiO₂与环氧树脂质量比为1:100、固化温度为60℃、溶剂的量与环氧树脂质量比为5:10、NMP与正丁醇的溶剂摩尔比为2:1时,所得涂层力学性能及耐蚀性能最佳;涂层在65℃、3.5% (质量分数) NaCl溶液中浸泡72 h后电化学阻抗出现极大值,在80℃、3% (质量分数) Na₂S溶液中浸泡120 h仍然具有良好的耐蚀性。

关键词:聚苯胺/TiO₂/环氧涂层 制备 耐蚀性

中图分类号:TG172, TG174 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-4537(2016)01-0059-08

Preparation and Corrosion Resistance of PANI/TiO₂/Epoxy CoatingsZHANG Shan¹, ZHOU Lina², JIAN Lu¹, WANG Xu¹

1. School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

Abstract: Polyaniline/TiO₂ nano composites with different weight ratios of polyaniline to TiO₂ were synthesized using chemical oxidative polymerization through polymerizing polyaniline (PANI) onto the nano TiO₂ surface. The prepared PANI/TiO₂ composites were characterized by FT-IR, XRD and SEM. Then PANI/TiO₂/epoxy resin coating was prepared by blending epoxy resin with polyaniline/TiO₂ nano powders, while coating formulation with excellent mechanical performance was acquired through orthogonal experiments and trial corrosion tests. The corrosion performance of X70 steel coated with the optimal coating was examined in S²⁻ and Cl⁻ containing solutions at different temperatures. The results show that there exists strong interaction between the nano TiO₂ particle and PANI within the PANI/TiO₂ composites. Many factors could affect the mechanical property of the coatings, according to their impact degree, which may be ranked as the following sequence: PANI>TiO₂>curing temperature>solvent content>solvent ratio. The optimal PANI/TiO₂/epoxy resin coating with excellent mechanical properties and corrosion performance could be acquired by an optimal process with the following parameters: the mass ratio of PANI to epoxy resin is 1 to 100; TiO₂ to epoxy resin is 1 to 100; curing at 60℃. The content of solvent to

定稿日期: 2015-03-07

作者简介: 张山, 男, 1986年生, 硕士生

通讯作者: 王煦, E-mail: 1969wwxx@163.com, 研究方向为材料腐蚀与防护

DOI: 10.11902/1005.4537.2015.023

epoxy resin is 5 to 10 and NMP/n-butanol=2/1(solvent molar ratio). Furthermore, at 72 h after immersion of the optimal coating in 3.5%NaCl solution at 65 °C, a maximum appeared on its impedance vs time curve, whilst the coating keeps an excellent corrosion resistance even after immersion in 3%Na₂S solution for 120 h at 80 °C.

Key words: PANI/TiO₂/epoxy coating, preparation, corrosion resistance

1 前言

聚苯胺 (PANI) 具有环境友好^[1,2]、优异的抗划伤、抗点蚀等优点,广泛应用于传感器、气敏材料等领域,也成为提升涂层防腐性能^[3-5]最好的有机导电聚合物之一。PANI 具有优异的俘获纳米粒子的寄主能力^[6,7],可与一些活泼的无机纳米粒子^[8]共同掺杂来有效的改善涂层的耐蚀性能。纳米级别的 TiO₂具有比表面能大、带隙宽、优异的载流子承载能力等特点,能够与 PANI 结合在涂层防腐领域发挥巨大的作用。目前,随着我国对油气资源的需求日益增加,开始开采条件苛刻的酸性油气田。在酸性油气田开采过程中,油气中伴随的酸性气体 (H₂S) 及地层水中的 Cl⁻对 X70 管线钢及设备的腐蚀问题不可避免。现阶段,国内外对于聚苯胺/TiO₂/环氧涂层的研究,腐蚀介质多为含 Cl⁻溶液,基材为普通碳钢,而针对酸性油气田开采过程中含 S²⁻和 Cl⁻介质对 X70 钢的腐蚀问题鲜有报道。Pawar 等^[9]采用共混法制备出含不同 TiO₂质量比的 PANI/TiO₂材料,发现其具有优良的耐候性。Sathiyarayanan 等^[10]研究了 PANI/TiO₂/丙烯酸涂层在 3%(质量分数)NaCl 溶液中对碳钢的保护作用,并发现其较纯的 PANI 具有更优异的耐蚀性能。Rathod 等^[11,12]报道了 PANI/TiO₂纳米粒子对 316LNSS 钢的防护作用主要依赖于 TiO₂在涂层中的含量。Mahulikar 等^[13]研究了 PANI/环氧涂层及 PANI/TiO₂/环氧涂层对普通碳钢的保护作用,发现 PANI/TiO₂较 PANI 展现出更好的力学性能,表明 PANI/TiO₂粒子可以作为一种有效的助粘剂和防腐抑制剂。

因此,针对我国酸性油气田开采过程中普遍存在的 S²⁻和 Cl⁻介质腐蚀问题,本研究以合成的 PANI/TiO₂纳米粒子作为缓蚀剂,制备了 PANI/TiO₂/环氧涂层。采用正交实验筛选出了涂层的优选配方,重点研究了其在含 S²⁻及 Cl⁻盐溶液中的耐蚀行为,并结合扫描电镜 (SEM) 对涂层防腐蚀机理进行了初步探讨,研究对于酸性油气田开采过程中金属的防腐蚀具有一定的参考价值。

2 实验方法

2.1 实验材料

苯胺 (已蒸馏提纯),过硫酸铵 (APS),十二烷基

苯磺酸钠 (SDBS), N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 盐酸 (37.5%, 质量分数), Na₂S·9H₂O, NaCl, 纳米 TiO₂ (P25), 正丁醇,环氧树脂 E44, Zn₃(PO₄)₂和聚酰胺固化剂,均为分析纯,用于涂层制备。实验用马口铁板尺寸为 120 mm×25 mm×0.28 mm,铁板表面镀锡,硬度等级为 T52,用于测试涂层力学性能;X70 钢尺寸为 50 mm×25 mm×2 mm,冷轧用钢,用于测试涂层耐蚀性能,其化学成分 (质量分数,%) 为: C 0.05, Si 0.19, Mn 1.54, P 0.009, S 0.001, Cr 0.20, Mo 0.19, V 0.03, Cu 0.23, Ti 0.02, Fe 余量。

2.2 不同纳米 TiO₂含量的 PANI 和 PANI/TiO₂制备

先将 2 mL 苯胺溶于 100 mL 含 1.53 g SDBS 的水溶液中,加入 0.1 g 纳米 TiO₂,搅拌得到悬浮液 A (冰浴);将 4.998 g APS 溶于 100 mL 含 8.35 mL 盐酸的水溶液中,搅拌得到溶液 B (冰浴)。利用分液漏斗将溶液 B 逐滴滴加到悬浮液 A 中。在这个过程中,溶液从无色逐渐变成黄色、褐色、墨蓝、黑色,最后变成墨绿色。继续反应 4 h,停止搅拌,静置过夜;后抽滤,并用去离子水和甲醇多次洗涤,得到墨绿色固体。60 °C 下真空干燥 12 h,烘干研磨,制备得到含 0.1 g 纳米 TiO₂的 PANI/TiO₂粉末。同理,也可以制得 PANI 以及含 0.2 和 0.3 g TiO₂的 PANI/TiO₂粉末。

2.3 PANI/TiO₂/环氧涂层制备

为了增大表面粗糙度,增强涂层附着力,X70 钢和马口铁试片经水磨砂纸逐级打磨至 800#,丙酮和酒精清洗后干燥。按正交实验比例称取 PANI 和 PANI/TiO₂粉末于 150 mL 烧杯中,加入 NMP,搅拌 30 min,超声 1 h;按比例称取环氧树脂于 150 mL 烧杯中,加入正丁醇,搅拌 1 h。然后混合两烧杯中的混合物,搅拌 2 h,依次加入 Zn₃(PO₄)₂等颜填料及聚酰胺固化剂,搅拌大约 2 h 后涂刷在预先处理的马口铁和 X70 钢上。涂层表干后,高温固化 12 h。

2.4 涂层制备配方设计

采用正交实验对涂层制备配方进行优化,筛选出了配方中对涂层力学性能和耐蚀性影响最大的 5 个因素: PANI 含量、纳米 TiO₂含量,溶剂含量、溶剂间比例及固化温度,进行 5 因素 4 水平实验,见表 1。

2.5 表征及测试方法

利用 NICOLET 6700 Fourier 变换红外光谱仪

表 1 正交实验的因素和水平
Table 1 Factors and levels of the orthogonal test

Level	PANI / g [A]	TiO ₂ / g [B]	NMP+N-butanol / g [C]	NMP/N-butanol (molar ratio) [D]	Curing temperature / °C [E]
1	0.05	0	3	1:1	60
2	0.1	0.1	4	2:1	80
3	0.15	0.2	5	1:2	100
4	0.2	0.3	6	3:1	120

(FTIR) 对合成产物组成进行表征,利用 JSM-7500F 型 SEM 观察合成产物表面形貌,使用 DX-1000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对合成产物进行晶体结构分析。使用 PGSTAT302 电化学工作站对腐蚀产物进行电化学测试,采用三电极测量体系,实验介质为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液,涂有涂层的 X70 钢试样为工作电极,Pt 电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极。测试频率范围为 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ Hz,扰动信号为幅值 20 mV 的正弦交流电压。附着力测试参照 GB1720-79 (89),硬度测试参照 GB/T 6739-1996,抗冲击性能测试参照 GB/T1732-1993,柔韧性测试参照 GB/T1731-1993 标准。

3 结果与讨论

3.1 FTIR 图谱

合成的两种产物 PANI 和 PANI/TiO₂ 的 FTIR 谱如图 1 所示。可以看出,合成的 PANI/TiO₂ 中包括了 PANI 中所有典型的吸收峰^[14,15]: 831 cm⁻¹ (外平面 C—H 键), 1132 cm⁻¹ (芳香 C—N—C 键), 1496 cm⁻¹ (芳香 C=C 双键) 和 1614 cm⁻¹ (氮键在苯环与醌环形成苯—醌键)^[16]。这些特征峰与纯 PANI 的相比略有偏移,可能是因为 TiO₂ 的存在与 PANI 链发生了强烈的相互作用。Lee 等^[17]也曾经报道过类似的结果。

3.2 SEM 像

纳米 TiO₂ 及合成的产物 PANI/TiO₂ 的 SEM 像如图 2 所示。可以看出,纳米 TiO₂ 和 PANI/TiO₂ 经分散后均匀分布, TiO₂ 在 PANI 基体中并未发生团聚现象。图 2a 与 b 中 TiO₂ 及 PANI/TiO₂ 均为纳米级别,呈球状,且 PANI/TiO₂ 粒径较 TiO₂ 的大,有可能是形成了一种 TiO₂ 为核,苯胺分子为壳的包覆结构^[12,13,18], TiO₂ 嵌入到 PANI 链的三维网状结构^[11]中,增大了 PANI 的表面积,从而产生强烈的界面结合作用,这有助于形成更加有效的交联网络结构来提升 PANI 分子的电学和耐蚀能力。

3.3 XRD 谱

纳米 TiO₂ 及合成产物 PANI 和 PANI/TiO₂ 的

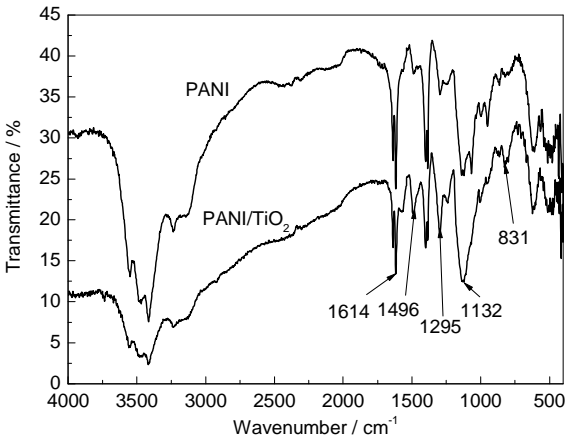


图 1 PANI 和 PANI/TiO₂ 的 FTIR 谱
Fig.1 FTIR spectra of PANI and PANI/TiO₂

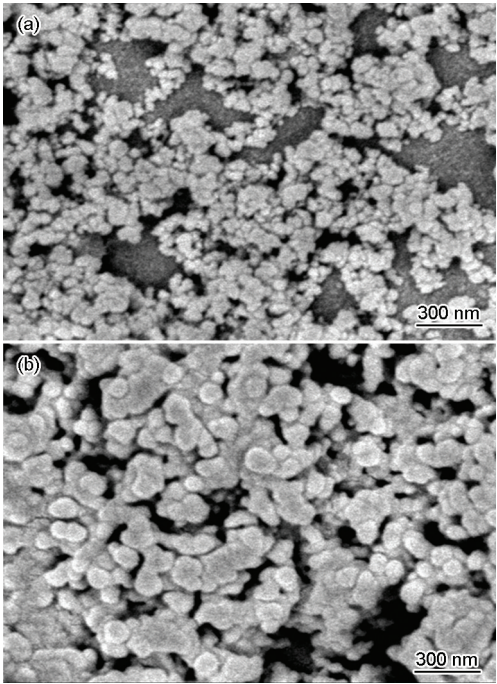


图 2 TiO₂ 和 PANI/TiO₂ 的 SEM 像
Fig.2 SEM images of TiO₂ (a) and PANI/TiO₂ (b)

XRD 谱如图 3 所示。可以看出,合成的 PANI 结晶度不高,具有较宽的非晶谱带的特征;对于纯纳米 TiO₂,衍射峰强度较高,且无杂质峰出现;而对于

chinaXiv:202303.10478v1

PANI/TiO₂, 其中 TiO₂ 的特征峰与纯 TiO₂ 的大致相同, 可以说明 PANI 包裹 TiO₂ 并没有影响到 TiO₂ 的结晶, 但由于 PANI 与 TiO₂ 间的相互作用及 PANI/TiO₂ 中 TiO₂ 含量较少的原因, 使得 PANI/TiO₂ 中 TiO₂ 部分特征峰不明显。同时, 比较可见, TiO₂ 的存在强烈地影响到了 PANI 的结晶行为, TiO₂ 及 PANI 的相互作用限制了 PANI 的结晶^[14]。

3.4 正交实验多指标加权评分标准及结果

采用多指标加权评分法, 对附着力、铅笔硬度、抗冲击性和柔韧性 4 个指标进行权重分配, 来评价涂层的力学性能。评分方法具体为: (1) 每个测试需做 2~3 个平行试样, 至少需 2 个试样测试结果一致或相差值在标准允许范围之内。 (2) 综合评分满分为 100 分, 取涂层铅笔硬度和附着力权重各占 20%, 抗冲击性权重为 50%, 柔韧性权重为 10%。其中硬度分 1~6 级, 附着力分 1~7 级, 抗冲击性分 1~6 级, 柔韧性分 1~3 级。因此综合评价得分为: (铅笔硬度×20/6)+(附着力×20/7)+(抗冲击性×50/6)+(柔韧性×10/3)。多指标评分标准如表 2 所示, 正交实验评分结

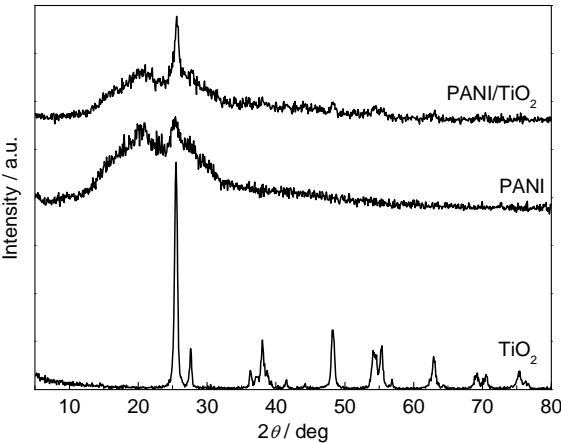


图 3 PANI/TiO₂, PANI 和 TiO₂ 的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of PANI/TiO₂, PANI and TiO₂

果如表 3 所示。

依据正交实验结果分析可知, 各因素对涂层物理性能影响重要程度的次序依次为: PANI>TiO₂>固化温度>溶剂的量>NMP/正丁醇 (溶剂摩尔比)。并得到涂层制备的最优条件为 A2B2C3D2E1, 即 PANI 与环氧树脂质量比为 1:100, TiO₂ 与环氧树脂质量比为 1:100, 固化温度为 60℃, 溶剂的量与环氧树脂质量比为 5:10, NMP 与正丁醇的溶剂摩尔比为 2:1。

3.5 优选配方涂层的耐化学品性测试

为了考察涂层的耐化学品性, 分别选取表 3 中在力学性能方面表现优异的实验 2, 6, 7, 8, 10 和优选配方制成涂料, 涂覆在 X70 钢上, 进行常态浸泡实验。腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液, 在 60℃ 恒温水浴箱中浸泡 72 h。取出试样进行电化学测试, 获得的 Nyquist 图和 Bode 图见图 4。

由图 4a 可以看出, 优选配方制备的涂层试样的高频容抗弧半径最大, 说明涂层对外来 Cl⁻ 等腐蚀性离子的阻碍越大, 耐蚀性越好。由图 4b 可以看出, 优选配方制备的涂层在低频区具有最高的阻抗值, 极化电阻最大, 耐蚀性最好, 这都验证了优选配方的结果是可靠的。

4 优选配方涂层在含 Cl⁻ 和 S²⁻ 盐溶液中的耐蚀性

4.1 优选配方涂层在 65℃ 含 Cl⁻ 盐溶液中的耐蚀性

在 X70 钢上采用优选配方制备涂层, 然后在 65℃、3.5% (质量分数) NaCl 溶液中浸泡 24, 72, 120 和 168 h 后分别取出进行电化学阻抗谱测试, 所得 Nyquist 图和 Bode 图见图 5。

可以看出, 浸泡初期时涂层的机械屏蔽起主要作用, 浸泡电解质溶液尚未渗透到涂层/金属界面, 此时涂层相当于一个电阻值很大、电容值很小的隔

表 2 多指标评分标准

Table 2 Standard of multi-index score

Flexibility crack	Score	Pencil Hardness H	Score	Impact Resistance / cm	Score	Adhesion level	Score
No	100	6H	100	50	100	1	100
Slight	66.7	5H	91.66	40	80	2	85.71
Obvious	33.3	4H	83.33	30	60	3	71.42
		3H	75	20	40	4	57.14
		2H	66.67	5~20	5	5	42.85
		1H	58.33	<5	0	6	28.57
						7	14.28

chinaXiv:202303.10478v1

表 3 L₁₆(4⁵)正交实验评分结果分析
Table 3 Analysis of the L₁₆(4⁵) test results

Test	A	B	C	D	E	Score
1	A1	B1	C1	D1	E1	75.47
2	A1	B2	C2	D2	E2	93.33
3	A1	B3	C3	D3	E3	90.67
4	A1	B4	C4	D4	E4	72.14
5	A2	B1	C2	D3	E4	90
6	A2	B2	C1	D4	E3	95
7	A2	B3	C4	D1	E2	97.5
8	A2	B4	C3	D2	E1	100
9	A3	B1	C3	D4	E2	78.33
10	A3	B2	C4	D3	E1	100
11	A3	B3	C1	D2	E4	73.33
12	A3	B4	C2	D1	E3	87.97
13	A4	B1	C4	D2	E3	71.66
14	A4	B2	C3	D1	E4	73.33
15	A4	B3	C2	D4	E1	93.81
16	A4	B4	C1	D3	E2	75.47
k1	76.250	82.500	82.500	82.500	90.000	---
k2	96.250	92.500	86.250	88.750	85.000	---
k3	87.500	88.750	88.750	82.500	82.500	---
k4	78.750	75.000	81.250	85.000	81.250	---
R	20.000	17.500	7.500	6.250	8.750	---

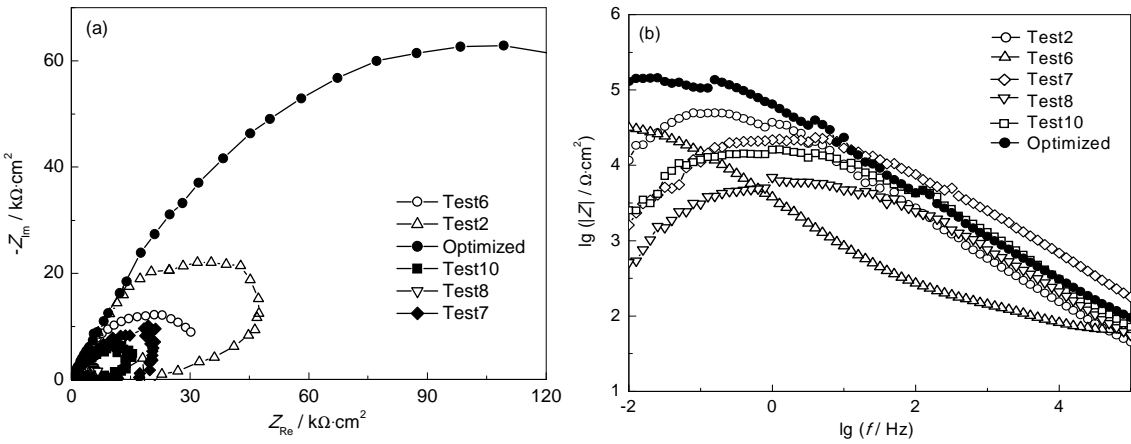


图 4 不同配方涂覆后 X70 钢的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.4 Nyquist plots (a) and Bode plots (b) of X70 steel painted with coatings of different formulations

chinaXiv:202303.10478v1

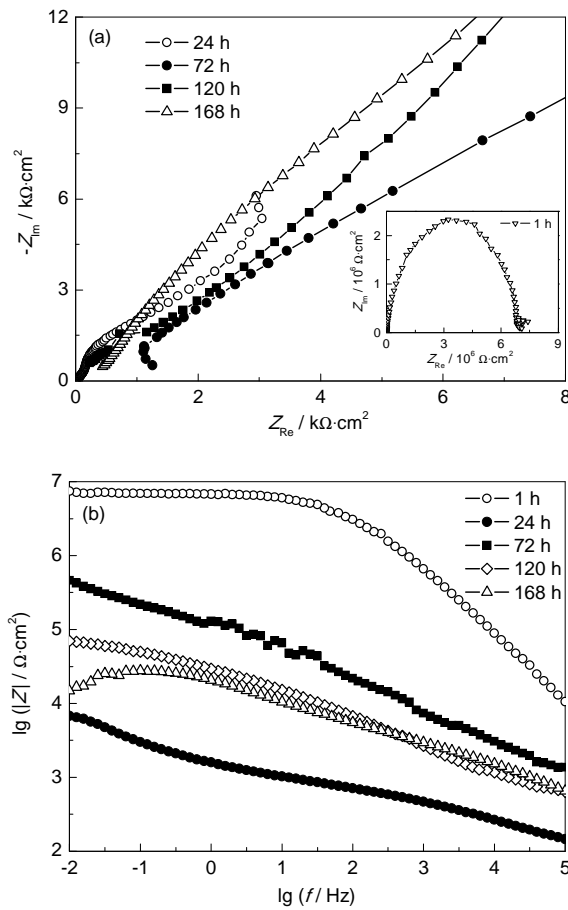


图5 优选配方涂层在65 °C、3.5%NaCl溶液中浸泡后的Nyquist图和Bode图

Fig.5 Nyquist plots (a) and Bode plots (b) of X70 steel painted with the optimal coating after immersion in 3.5%NaCl solution at 65 °C

绝层。随着浸泡时间的增加,浸泡介质开始透过涂层到达基体表面,涂层/X70钢的界面区会形成腐蚀反应微电池,开始生成腐蚀产物膜,涂层/X70钢界面腐蚀反应的传质过程可能变为整个腐蚀体系的速率控制步骤。浸泡72 h时能够形成较为完整的腐蚀产物膜,具体表现为Bode图上低频区阻抗的模值出现一个极大值。随着浸泡时间超过72 h,涂层电阻开始减小,有可能是腐蚀产物膜遭到破坏,涂层对基体的保护作用下降,开始失去对Cl⁻的阻挡作用,X70钢基体受到腐蚀。

4.2 优选配方涂层在不同温度下含S²⁻盐溶液中的耐蚀性

将涂覆优选配方涂层的X70钢试样分别在50, 60, 70和80 °C, 3%Na₂S溶液中浸泡120 h,之后测试电化学阻抗谱,得到的Nyquist图和Bode图见图6。由图6a和c可以看出,Nyquist图和相位角图中已经表现为两个时间常数,说明此时涂层处于浸泡中期,涂层/X70钢的界面区形成了腐蚀反应微电池。Ny-

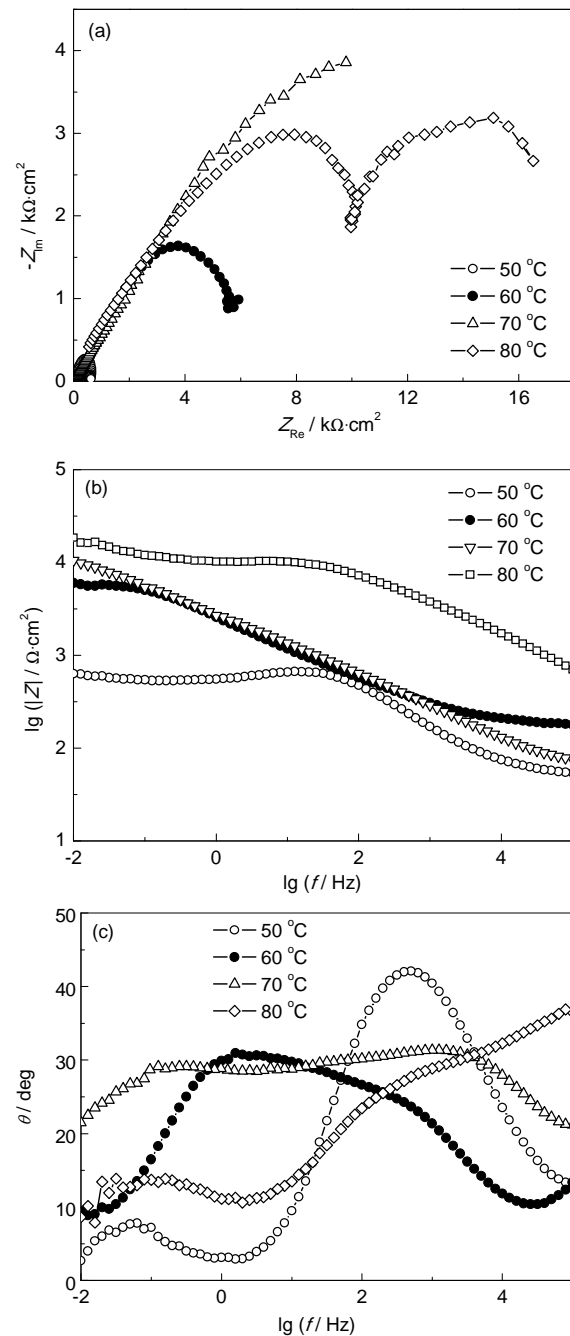


图6 优选配方涂层在3%Na₂S溶液中浸泡120 h后的Nyquist图和Bode图

Fig.6 Nyquist (a), impedance module (b) and phase angle (c) plots of X70 steel painted with the optimal coating after immersion in 3%Na₂S solution for 120 h

quist图中第一个和第二个半环/圆归因于涂层的阻抗和电化学腐蚀现象。由图6a和b可以看出,涂层阻抗关系表现为 $Z(80\text{ °C}) > Z(70\text{ °C}) > Z(60\text{ °C}) > Z(50\text{ °C})$ 。这可能是因为一定范围内,随着温度的增加,在涂层与金属基体界面区产生的腐蚀性保护膜趋于完整,阻碍了S²⁻进一步向金属基体扩散,有利于防止金属进一步腐蚀。另外一个可能性的原因是,PANI本身作为一种P型半导体,能够分别与纳

米 TiO₂ 和金属基体形成一种 P-N 结结构, 达到动态平衡时界面处形成一个空间电荷耗尽区, 电阻变大, 抑制涂层/X70 钢界面处电子及空穴的迁移。在一定温度范围内随着温度的升高扩散加剧, 载流子的浓度增大, 这种动态平衡达到的时间越快, 形成的空间电荷耗尽区电阻越大, 越能有效地阻碍界面处电荷的迁移, 达到保护金属基体的目的。

4.3 优选配方涂层在含 Cl⁻ 和 S²⁻ 盐溶液中浸泡前后的 SEM 像

优选配方涂层在 65 °C、3.5%NaCl 溶液和 80 °C、3%Na₂S 溶液中浸泡前后的 SEM 像如图 7 所示。图 7a 是优选配方涂层浸泡前的 SEM 像, 可以看出涂层表面十分平整致密, 颗粒分散性很好。图 7b 是优选配方涂层在 65 °C、3.5%NaCl 溶液中浸泡 120 h 后的 SEM 像, 可以看出, 经 Cl⁻ 溶液浸泡后涂层表面致密性优良, 并无针孔产生, 表明涂层具有优异的耐 Cl⁻

腐蚀的能力。图 7c 是优选配方涂层在 80 °C、3%Na₂S 溶液中浸泡 120 h 后的 SEM 像, 可以看出, 经含 S²⁻ 溶液浸泡后涂层表面致密性依旧良好, 并无明显的针孔产生, 但是颜色变深, 有可能浸泡温度过高, 导致有部分腐蚀产物堆积。图中的球状小颗粒可能为涂层试样自 Na₂S 溶液中取出后表面残留的 Na₂S 固体。表明涂层具有良好的耐 S²⁻ 腐蚀的能力。

5 结论

(1) 通过原位化学氧化合成法制备了 PANI/TiO₂ 粉体, 其颗粒尺寸为纳米级别, 有可能呈一种以 TiO₂ 为核, 苯胺分子为壳的包覆结构; TiO₂ 及 PANI 的相互作用限制了 PANI 的结晶。

(2) 正交实验各因素对涂层综合性能影响的重要程度次序为: PANI > TiO₂ > 固化温度 > 溶剂的量 > 溶剂间比例。当 PANI 与环氧树脂质量比为 1:100, TiO₂ 与环氧树脂质量比为 1:100, 固化温度为 60 °C, 溶剂与环氧树脂质量比为 5:10, NMP 和正丁醇的溶剂摩尔比为 2:1 时, 所得 PANI/TiO₂/环氧涂层力学性能及耐蚀性能最佳。

(3) 耐 Cl⁻ 和 S²⁻ 溶液腐蚀的电化学数据表明, 不同浸泡时间涂层的机械屏蔽作用和电介质与 X70 钢间原电池腐蚀反应分别起主要作用; 不同的浸泡温度可能会影响腐蚀产物膜的生成及 P-N 结结构中空间电荷区载流子的扩散。

(4) 优选配方涂层分别在 65 °C、3.5%NaCl 溶液中浸泡 120 h, 80 °C、3%Na₂S 溶液中浸泡 120 h 后致密性良好, 未产生针孔现象, 表明优选配方涂层能够对 X70 钢提供优异的防护作用。

参考文献

- [1] Bin Y, Wang G C, Ye J K, et al. Corrosion inhibition of carbon steel by polyaniline nanofibers [J]. Mater. Lett., 2008, 62: 1775
- [2] Elaine A, Alvaro M, Ferreira C A, et al. Polyaniline, polypyrrole and poly (3,4-ethylene-dioxythiophene) as additives of organic coatings to prevent corrosion [J]. Surf. Coat. Technol., 2009, 203: 3763
- [3] Jadhav R S, Hundiwal D G, Mahulikar P P. Synthesis of nano polyaniline and poly-o-anisidine and applications in alkyd paint formulation to enhance the corrosion resistivity of mild steel [J]. J. Coat. Technol. Res., 2010, 7: 449
- [4] Fang J J, Xu K, Zhu L H, et al. A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 4232
- [5] Pan T J, Wang T. Corrosion performance and preparation of polyaniline film on the surface of AZ91 magnesium alloy [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2014, 34(6): 490
(潘太军, 汪涛. AZ91 镁合金表面合成聚苯胺涂层及其腐蚀性能研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(6): 490)
- [6] Karim M R, Lee C J, Lee M S. Synthesis and characterization of

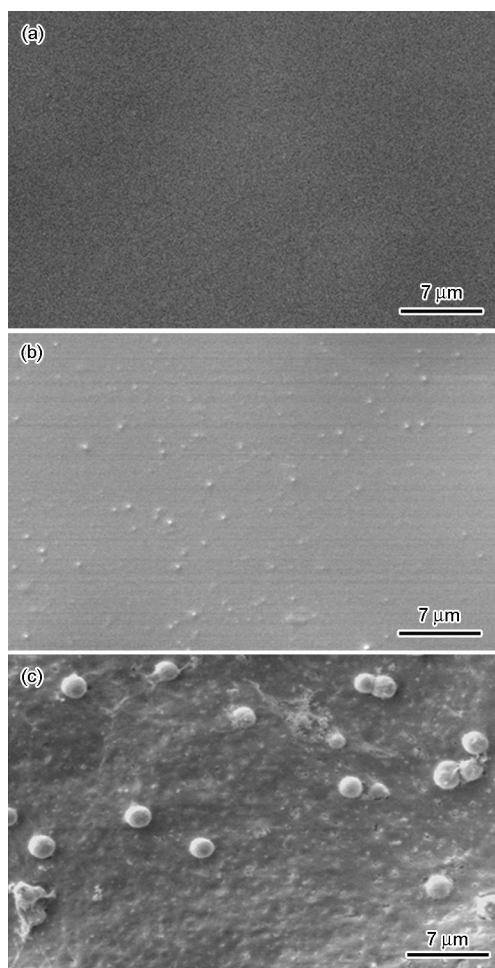


图 7 优选配方涂层在含 Cl⁻ 和 S²⁻ 盐溶液中浸泡前后的 SEM 像

Fig.7 SEM micrographs of the optimal coating before immersion (a), after immersion in 3.5% NaCl solution at 65 °C for 120 h (b) and in 3%Na₂S solution at 80 °C for 120 h (c)

- conducting polythiophene/carbon nanotubes composites [J]. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44(18): 5283
- [7] Zhang Z P, Han M Y. One-step preparation of size-selected and well-dispersed silver-nanocrystals in polyacrylonitrile by simultaneous reduction and polymerization [J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13: 641
- [8] Khanna P K, Kulkarni M V, Singh N, et al. Synthesis of HCl doped polyaniline-CdS nanocomposite by use of organometallic cadmium precursor [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 95(1): 24
- [9] Pawar S G, Patil S L, Chougule M A, et al. Polyaniline: TiO₂ nanocomposites: Synthesis and characterization [J]. *Arch. Appl. Sci. Res.*, 2010, 2(2): 194
- [10] Sathiyarayanan S, Azim S S, Venkatachari G. A new corrosion protection coating with polyaniline- TiO₂ composite for steel [J]. *Electrochim. Acta*, 2007, 52(5): 2068
- [11] Rathod R C, Didolkar V K, Umare S S, et al. Synthesis of processable polyaniline and its anticorrosion performance on 316LN stainless steel [J]. *Trans. Indian Inst. Met.*, 2011, 64(4/5): 431
- [12] Rathod R C, Didolkar V K, Umare S S, et al. Production and characterization of PANI/TiO₂ nanocomposites: Anticorrosive application on 316LN SS [J]. *Trans. Indian Inst. Met.*, 2013, 66(2): 97
- [13] Mahulikar P P, Jadhav R S, Hundiware D G. Performance of polyaniline/TiO₂ nanocomposites in epoxy for corrosion resistant coatings [J]. *Iran. Polym. J.*, 2011, 20(5): 367
- [14] Bhadra J, Sarkar D. Field effect transistor fabricated from polyaniline-polyvinyl alcohol nanocomposite [J]. *Indian J. Phys.*, 2009, 84(6): 693
- [15] Reddy K R, Lee K P, Gopalan A I. Self-assembly approach for the synthesis of electro-magnetic functionalized Fe₃O₄/polyaniline nanocomposites: Effect of dopant on the properties [J]. *Colloids Surf., A*, 2008, 320: 49
- [16] Jadhav R S, Hundiware D G, Mahulikar P P. Synthesis of nano polyaniline and poly-o-anisidine and applications in alkyd paint formulation to enhance the corrosion resistivity of mild steel [J]. *J. Coat. Technol. Res.*, 2010, 7: 449
- [17] Lee I S, Lee J H, Sung J H, et al. Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline titanium dioxide hybrid suspension [J]. *Synth. Met.*, 2005, 152(1-3): 173
- [18] Yang S, Ishikawa Y, Itoh H S, et al. Fabrication and characterization of core/shell structured TiO₂/polyaniline nanocomposite [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, 356: 734